

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-512088

(43) 公表日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	
C 0 9 D 175/04	PHP	8620-4 J	C 0 9 D 175/04	PHP
183/06	PMU	7729-4 J	183/06	PMU
183/08			183/08	
// B 3 2 B 27/40		9349-4 F	B 3 2 B 27/40	
C 0 8 G 18/08	NEM	8620-4 J	C 0 8 G 18/08	NEM
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 54 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-526728
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)4月14日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)12月19日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP 95/01411
 (87) 国際公開番号 WO 95/28429
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)10月26日
 (31) 優先権主張番号 P 4 4 1 3 5 6 2 . 9
 (32) 優先日 1994年4月19日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, C Z, J P, KR, MX, US

(71) 出願人 ヘルパーツ・ゲゼルシャフト・ミット・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国 デー—42285 ヴッパ
 ータール クリストブッシュ 25
 (72) 発明者 フォークトービルンブリッヒ, ベッティナ
 ドイツ連邦共和国 デー—42719 ソーリ
 ンゲン ウンテニッター 3
 (72) 発明者 バチエッケ, ハンスーベーター
 ドイツ連邦共和国 デー—42279 ヴッパ
 ータール アム ヘッケンドルン 71
 (74) 代理人 弁理士 大石 征郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン・リンケージを含むポリウレタンの水性ディスパーション、その製造、およびコーテ
 イング組成物における使用

(57) 【要約】

2500~1000000の数平均分子量(Mn)、樹脂固
 形分100g当り2~150ミリモルの含有量のシロキ
 サン・リンケージ(-Si-O-Si-)、0~100のヒドロキ
 シル価、および樹脂固形分100g当り5~200mEq
 の含有量のイオン性基、イオン性基に変換しうる基、お
 よび/または親水性基を持つ1またはそれ以上のポリウ
 レタン樹脂の水性ディスパーション、および、少なくと
 も1つの基R' OSi-ここで

R' = C₁ ~ C₈アルキルまたはC(0)R''', および

R''' = C₁ ~ C₈アルキル、

を有するイオン性基、イオンを形成しうる基、および/
 または親水性基を含むポリウレタンプレポリマーの鎖延
 長と水の添加によるその製造方法。水性ディスパーショ
 ンは、多層ラッカーコーティングのために特に適してい
 る水性コーティング組成物として適している。

【特許請求の範囲】

1. 2500～1000000の数平均分子量(Mn)、樹脂固形分100g当り2～150ミリモルの含有量のシロキサン・リンケージ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)、0～100のヒドロキシル価、および樹脂固形分100g当り5～200mEqの含有量のイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基を持つ1またはそれ以上のポリウレタン樹脂の水性ディスパージョン。

2. イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を含むポリウレタンプレポリマーを鎖延長し（ここで該プレポリマーは、少なくとも1つの基 $\text{R}'\text{OSi}-$ 、

$\text{R}' = \text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}(\text{O})\text{R}''$ 、および

$\text{R}'' = \text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、

を有し、有機溶媒の存在のもとに存在する）、

SiOR' 基を加水分解するために少なくとも化学量論的量的の水を添加し、

場合により中和された反応生成物を鎖延長の間または後に水を添加することによって水性ディスパージョンに変換し、

必要に応じて、存在する溶媒を蒸留によって除去することによって得られることを特徴とする請求項1の水性ディスパージョン。

3. イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を含むポリウレタンプレポリマーが（ここで該プレポリマーは、少なくとも1つの基 $\text{R}'\text{OSi}-$ 、

$\text{R}' = \text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}(\text{O})\text{R}''$ 、および

$\text{R}'' = \text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、

を有し、有機溶媒の存在のもとに存在する）、

SiOR' 基を加水分解するために少なくとも化学量論的量的の水を添加し、

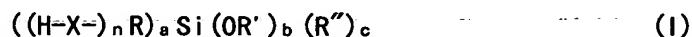
場合により完全または部分的な中和の後、反応生成物を鎖延長の間または後に水を添加することによって水性ディスパージョンに変換し、

必要に応じて、存在する溶媒を蒸留によって除去することによって鎖延長を受け、

ここで、個々のイーダクトの比率は、最終的なポリウレタン樹脂が、樹脂固形分100g当り2～150ミリモルのシロキサン・リンケージ(-Si-O-Si-)を含み、2500～1000000の数平均分子量(Mn)、樹脂固形分に対し0～100mg KOHのヒドロキシル価、および樹脂固形分100g当り5～200mEqの含有量のイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基を持つように選択されている、

ことを特徴とするポリウレタン樹脂の水性ディスパージョンの製造方法。

4. 有機溶媒中でまたは溶媒の不存在下に調製されたイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基を含む、線状のまたは分岐した非ゲル化の、そしてイソシアネート官能性のポリウレタンプレポリマーが、一般式



(ここで

X = O、S、NHまたはNR'、

R = 分子量が13～500の2官能性、3官能性または4官能性の有機残基、

R' = C₁～C₈アルキルまたはC(O)R'、

R'' = R' = C₁～C₁₀アルキル、

R' = C₁～C₈アルキル、

a = 1、2または3、

b = 1、2または3、

c = 0、1または2、

n = 1～3、

ただし、2またはそれ以上の残基R'、R''およびR'は同じであっても異なってもよく、a + b + cの合計は4である)

の1またはそれ以上の化合物との反応され、

場合により、NH₂および／またはNHを含みかつ少なくとも1つのOH官能性を持つ1またはそれ以上のアルコールアミンと混合され、

R'OSi-官能化されたポリウレタンプレポリマーを生成すること、

ここで鎖延長は、水の添加のもとに進行し、場合により中和された反応生成物

が鎖延長の間または後に水を添加されることによって水性ディスパーションに転換され、必要に応じて、存在する溶媒が蒸留によって除去されること、を特徴とする請求項3の方法。

5. イソシアネート官能性ポリウレタンが、無水環境において、

a) 60~10000の平均分子量を持つ少なくとも2つのイソシアネート反応性基を含む、少なくとも1つの線状のまたは分岐した化合物、

b) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネート、および

c) 1以上のイソシアネート反応性基と少なくとも1つのイオン性基、イオンを形成しうる基、および/または親水性基を持ち、

10000まで、好ましくは2000までの数平均分子量(Mn)を有し、NCO/OH比において1~4:1よりも大きい、少なくとも1つの化合物、の反応によって製造されることを特徴とする請求項4記載の方法。

6. 使用される成分a)の線状のまたは分岐した化合物が、1分子当たり少なくとも2つのOH基と600~10000の数平均分子量(Mn)を持つ1またはそれ以上のポリエーテル、ポリエステルおよび/またはポリカーボネートに基く少なくとも1つのポリオールであり、場合により600以下の分子量を持つ1またはそれ以上の少なくとも2官能性の低分子量アルコールおよび/またはアミンおよび/またはアミノアルコールと一緒にある、請求項5記載の方法。

7. 請求項1または2によるかあるいは請求項3~6の1つにより得られ、場合により1またはそれ以上の溶媒および/または慣用のラッカー添加剤を有する水性ポリウレタン樹脂ディスパーションを含む水性コーティング組成物。

8. 架橋剤として1またはそれ以上のホルムアルデヒド縮合樹脂および/またはブロックポリイソシアネートを含む請求項7のコーティング組成物。

9. 全てのバインダーおよび架橋剤の重量による樹脂固形分の合計に対し50重量%までの量で1またはそれ以上のさらなるバインダーを付加的に含む請求項7または8のコーティング組成物。

10. 水性コーティング組成物における請求項1または2によ

るかあるいは請求項3～6の1つにより得られる水性ポリウレタン樹脂ディスパージョンの使用。

11. 多層ラッカーコーティングにおけるベースラッカーとしての請求項7～9の1つによる水性コーティング組成物の使用。

12. 工業用物体およびモータービークルおよびその構成部品のオリジナルなまたは修理のラッカーコーティングのための請求項7～9の1つによる水性コーティング組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

シロキサン・リンケージを含むポリウレタンの水性ディスパー
ジョン、その製造、およびコーティング組成物における使用

本発明は、水性ポリウレタン・ディスパージョン（PUディスパージョン）、それを製造する方法、そのポリウレタン・ディスパージョンを含む水系のコーティング組成物、および多層ラッカーコーティングの製造のためのその使用に関するものである。

多数多様の鎖延長されたポリウレタン・ディスパージョンが知られるようになってきている。それらの際立った性質により、それらは特に、水性ベースラッカーにおけるバインダーとして工業的な応用を見い出している。

このようにして、たとえば、EP-A-0089497、EP-A-0228003、DE-A-3628124およびEP-A-0512524には、イソシアネート官能性プレポリマーをポリアミンおよび／またはポリオールで鎖延長することによって製造される水性ポリウレタン・ディスパージョンをバインダーとして含む水性ベースラッカーにつき記述がある。

DE-A-3915459は、イソシアネート官能性プレポリマーを水で鎖延長することによって製造される水性ポリウレタン・ディスパージョンをバインダーとして含む水性ベースラッカーの例を提供している。

活性水素を含むポリイソシアネート反応性PUプレポリマーをポ

リイソシアネートで鎖延長することによって製造される水性ポリウレタン・ディスパージョンに基く水性ベースラッカーの例は、DE-A-3903804およびDE-A-4001841の中に見い出される。

公知のポリウレタン・ディスパージョンの基礎の上にフォーミュレートされた水ベースのラッカーを用いて製造される多層ラッカーコーティングは、凝縮水に対するそれらの耐性に関して改良の必要がある。もし公知のポリウレタン・ディスパージョンが水性のイフェクト（effect、効果）ベースラッカーにおける唯一のバインダーとして使われるならば、得られるイフェクト発展は、少なくとも一つのさらなるコバインダーを含む水性のイフェクトベースラッカーと比べて好都

合とは言えない。

EP-A-0163214には、ラテラル・シリコネート基を好ましくは持つ水性の自己架橋ポリウレタン・ディスパージョンが記述されている。そのPUディスパージョンは、シリコネート基を反応から意識的に防止するような条件下に製造されかつ貯蔵される。アプリケーション後、バインダーはシリコネート基の縮合によって架橋し、シロキサン・リンケージを形成する。

さらに、架橋のために適した反応性シリコネート基を持つポリウレタンの水性の溶液またはディスパージョンは、EP-A-0315006によって公知である。そこに記載されているバインダーは、イソシアネート・プレポリマーのイソシアネート基とアミノ基との反応によって合成される。たとえば、鎖延長がアミノ基を経て進行する。バインダーの製造の間、質量作用の法則により実質的にシロキサン・リンケージが形成されないように、多量の水が加えら

れる。

本発明の目的は、水性コーティング組成物中で（特に水性ベースラッカー中でバインダーとして使われたときに）、改良された凝縮水耐性を持つ多層ラッカーコーティングの製造を許容する新規な水性ポリウレタン・ディスパージョンを提供することにある。供給されるべきPUディスパージョンを唯一のバインダーとして含む水性イフェクトベースラッカーが用いられるときには、多層ラッカーコーティング内部での得られたイフェクト発展は、自動車ラッカーコーティングにおける現在の要求を満たすべきである。

この目的は、

2500～1000000の数平均分子量(Mn)、

樹脂固形分100g当り2～150ミリモル、好ましくは3～100ミリモル、特に好ましくは7～70ミリモルの含有量のシロキサン・リンケージ(-Si-O-Si-)、

樹脂固形分に対して0～100、好ましくは1以上で60mg KOH/g以下のヒドロキシル価、および、

樹脂固形分100g当り5～200mEqの含有量のイオン性基、イオン性基に

変換しうる基、および／または親水性基

を持つポリウレタン樹脂に基く水性ポリウレタン・ディスパーションの提供によって達成される。

本発明によるPUディスパーションにおいては、樹脂100g当り5～200mEq（ミリ当量）のイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基が、存在する。

もしイオン性基に変換しうる基が酸性基であるならば、あるいは

もしイオン性基がアニオン性であるならば、そのときは、樹脂固形分100g当り15以上で100以下、特に好ましくは18以上で60mEq以下の量が、特に好適に存在する。

もしイオン性基に変換しうる基が塩基性基であるならば、あるいはもしイオン性基がカチオン性であるならば、そのときは、樹脂固形分100g当り、好ましくは30以上で150mEq以下の、特に好ましくは45以上で100mEq以下の量が存在する。

親水性基においては、5～200mEqがそのような基の最も低い分子量成分に、かくして、たとえばポリアルキレンオキサイド基中のアルキレンオキサイド単位、たとえばポリエチレンオキサイド基中のエチレンオキサイド基（そのような単位はまた、繰り返し単位として知られている）に関連する。

本発明におけるPUディスパーションに含まれるイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および親水性基の例は、PUディスパーションの製造に関連し、以下の明細の中で見い出される。

本発明はまた、ポリウレタン樹脂の水性ディスパーションの製造のためのプロセスを提供するものである。すなわちその方法は、イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を含むポリウレタンプレポリマー（ここでそのプレポリマーは少なくとも1つの基 $R'OSi-$ を持ち、ここで

$R' = C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C(O)R''$ 、および

$R'' = C_1 \sim C_{10}$ アルキル、

であり、かつ有機溶媒の存在のもとに存在する）が、 $SiOR'$ 基を加水分解するた

めに少なくとも化学量論的量の水を添加し、反応生成

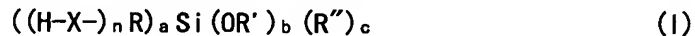
物を鎖延長の間または後に（場合により完全なまたは部分的な中和の後に）水性ディスパージョン中に変換し、かつ場合により、存在する溶媒を蒸留によって除去することによって、鎖延長を受けることを特徴とするものである。ここで、個々のイーダクト(educt)の比率は、最終ポリウレタン樹脂がディスパージョンの規定に関連して上述の明細を満足するような方法で選択される。

ディスパージョンの製造のために必要な水の全体の量は、加水分解およびその結果起きる鎖延長のために使われる。しかしながら、好ましくは加水分解は、はじめは、より少量の水で、好ましくは化学量論的な10倍までの過剰で、好ましくは化学量論的な5倍までの過剰で（R'OSi基を加水分解するのに必要な水の量に対して計算して）、進行する。

本発明のプロセスのために使われるR'OSi基を持つポリウレタン(PU)プレポリマーの製造は、たとえば、

1) 有機溶媒中でまたは溶媒の不存在下に、イオン性基、イオンを形成しうる基、および/または親水性基を含む線状のまたは分岐した非ゲル化の、そしてイソシアネート官能性のポリウレタンプレポリマーの製造、

2) そのPUプレポリマーの遊離イソシアネート基と、一般式



(ここで

X = O、S、NHまたはNR'、好ましくはNHまたはNR'、

R = 分子量が13～500で、好ましくは1～12のC原子を

含む(アラ)アルキレン、特に好ましくは1～12のC原子を含むアルキレンを持つ、2官能性、3官能性または4官能性の有機残基、

R' = C₁～C₈アルキルまたはC(O)R'、好ましくはC₁～C₄アルキル、

R'' = R' = C₁～C₁₀アルキル、ここでR''およびR'は同じでも異なっているもよい、

R' = C₁～C₈アルキル、

a = 1、2または3、好ましくは1、

b = 1、2または3、好ましくは2または3、

c = 0、1または2、

n = 1~3、好ましくは1または2、特に好ましくは1、

ここで2またはそれ以上の残基R'、R''およびR'''は同じであっても異なっているもよく、a + b + cの合計は4である）、

の1またはそれ以上の化合物との反応（場合により、NH₂および/またはNHを含み、少なくとも1つのOH官能性を持つ1またはそれ以上のアルカノールアミンと混合されて）

によって進行する。

R'OSi-官能化されたPUプレポリマーの鎖延長は、好ましくはR'OSi基の加水分解のために必要な水の量の化学量論的な10倍過剰までの添加の後、進行する。R'OSi基の加水分解は迅速に進む。加水分解によって形成されたHOSi基は水の除去と共に縮合してシロキサン・リンケージを形成し、その結果、R'OSiおよび/またはHOSi基を事実上含まない鎖延長されたポリウレタン樹脂に帰着する。たとえば、これらの基は、それらが架橋をもたらすことができ

ないほどの少量存在する。

必要に応じて中和された反応生成物は、鎖延長の間または後に、充分な量の水の添加によって水性ディスパーションに転換される。鎖延長は樹脂相で進行する。かくして、もし樹脂が充分な量の水の添加によってすでにディスパースされているならば、鎖延長はディスパーションの粒子の内部で進行する。

場合により存在する溶媒は、必要に応じて、蒸留によって水性ディスパーションから除去される。

本発明のプロセスにおいては、個々のイーダクトの割合は、最終ポリウレタン樹脂が、樹脂固形分100g当り2~150ミリモル、好ましくは3~100ミリモル、特に好ましくは7~70ミリモルの含有量のシロキサン・リンケージ(-Si-O-Si-)、2500~1000000の数平均分子量(Mn)、樹脂固形分に対して0~100、好ましくは0~60mg KOH/gのヒドロキシル価、および、樹脂固

形分100g当り5~200mEqの含有量のイオン性基、イオン性基に変換する基、および／または親水性基を含むように選択される。

上に述べたNCOプレポリマーを経るシーケンシャルな製造に代替するものとして、R'OSi官能化されたPUプレポリマーは、また、いわゆるシングル・ステージ法で製造されてもよい。たとえば、上述のステージ1) および2) は、必要なイダクトと一緒に同時に反応させることによって、同時に遂行される。

反応物を選択するときには、-XH感応性基の反応性が損なわれ

ないことを保証するよう注意が払われなければならない。

イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を含む線状のまたは分岐した非ゲル化の、そしてイソシアネート官能性PUプレポリマーは（以下においてはまたNCO基を含むポリウレタンプレポリマーと記述される）、それはたとえばプロセスステージ1) で進行するが、たとえば、少なくとも2つのイソシアネート反応性基を持つ1またはそれ以上の化合物、特にジオールを、1またはそれ以上の有機ポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートと、そして1以上の（好ましくは2つの）イソシアネート反応性基および少なくとも1つのイオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を持つ1またはそれ以上の化合物と、反応させることによって製造される。

たとえば、本発明によれば、本発明のPUディスパージョンの製造のための出発物質として使用しうるNCO基を含むポリウレタンプレポリマーが、

a) 60~10000、好ましくは60~6000の平均分子量を持つ少なくとも2つのイソシアネート反応性基を含む少なくとも1つの線状のまたは分岐した化合物、

b) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネート、特にジイソシアネート、

c) 1以上のイソシアネート反応性基および少なくとも1つのイオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を持

ち、10000まで、好ましくは2000までの数平均分子量(Mn)を有し、NCO/OH比において1~4:1よりも大きい、少なくとも1つの化合物、

の無水環境における反応によって製造される。

本発明の好ましい態様によれば、上述の化合物 a) である線状のまたは分岐した化合物は、1分子当たり少なくとも2つのOH基および600～10000、好ましくは1000以上で5000以下の数平均分子量(Mn)、場合により600以下、好ましくは400以下の分子量を持つ1またはそれ以上の少なくとも2官能性の低分子量のアルコールおよび／またはアミンおよび／またはアミノアルコールを一緒に持つ、1またはそれ以上のポリエーテル、ポリエステルおよび／またはポリカーボネートに基く少なくとも1つのポリオールである。

NCO基を含むポリウレタンプレポリマーの製造のための製造プロセスの全ては、シングルまたはマルチプルなステージプロセスとして遂行される。

イソシアネート基を含むPUプレポリマーは、好ましくは、樹脂固形分100g当たり10と300ミリ当量の間の含有量のウレタン(-NHCOO-)および場合により尿素(-NHCONH)を有する。

本発明による水性ポリウレタン・ディスパーションの調製は、有機溶媒なしにどのステージにおいても遂行される。

NCO基を含むPUプレポリマーの製造のための成分 a) として

使われる化合物は、たとえば、線状のまたは分岐したポリオール成分、たとえばジオールである。

これらは、たとえば、当業者になじみのあるPU化学において使われるポリオールである。例は、たとえば、DE-A-4228510に記載されている。もし線状のジオール成分が出発製品として使われるならば、3またはそれ以上の官能性を持つポリオールの比率が、ポリマーの分岐を達成するために加えられる。ここで選択される量は、NCO基を含むPUプレポリマーの合成の間、ゲル化が起こらないような量でなければならない。

適当なジオールはまた、たとえば、脂肪族アルコール由来のジオールである。8～22の炭素原子を持つ高級脂肪族アルコールは、たとえば、ダイマー化またはトリマー化されて長鎖のポリオールを形成する。長鎖のポリオールは、好ましくは、ジオールおよび特に好ましくはC₃₆ダイマージオールであり、ダイマーア

ルコールまたはダイマー脂肪族アルコールとして知られている。

一般式(II)のポリエーテルポリオール



は、ポリオール成分 a) の例であり、ここで R^4 は水素または低級アルキル残基（たとえば $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ）（場合により種々の置換基を持つ）、 n は 2 ～ 6、 m は 10 ～ 50 かそれより高い。ここで残基 R^4 は同一であるか異なっている。

ポリエステルポリオールは、ポリオール成分 a) のさらなる例として述べられる。ポリエステルポリオールは、たとえば、有機ジカルボン酸またはその無水物を有機ポリオールとエステル化すること

によって製造される。ジカルボン酸およびポリオールは、脂肪族、脂環式または芳香族のジカルボン酸およびポリオールである。

ジカルボン酸は、鎖中に 18 ～ 60 の炭素原子を持つ長鎖ジカルボン酸であってもよい。長鎖成分は、アルキレンまたはアラルキレン鎖あるいは同様の疎水性の性質を持つ鎖であってよい。好ましい長鎖ジカルボン酸は、ダイマー酸として知られている C_{36} ジカルボン酸である。 C_{36} ダイマー脂肪酸フラクションは、実質的にダイメリック化合物（ C_{36} ダイマーカルボン酸）とおおよそ 20 ～ 22% までのトリメリック化合物（ C_{54} ）とからなる。そのような混合物は、ダイマー脂肪酸として記述される。97% のダイマーと 3% のトリマーとの混合物が好適である。

ポリエステルは、好ましくは、300 ～ 6000 の分子量、20 ～ 400 の OH 価、および 3 以下、好ましくは 1 以下の酸価を有する。線状のポリエステルが好ましくは使用される。

ポリカーボネートジオールもまた、たとえば EP-A-0427979 に記載されているように、たとえば成分 a) として使われる。

さらに、ラクトンに由来するポリエステルポリオール、好ましくはジオールが、成分 a) として使用される。これらの製品は、たとえば、 ϵ -カプロラクトンをジオールと反応させることによって得られる。そのような製品の例は、US-A-3169945 に記載されている。この反応によって得られるポリラクトン

ポリオールは、末端ヒドロキシ基の存在によっておおよそラクトンに由来する反復ポリエステル成分によって区別される。これらの反復分子成分

は、たとえば、



の一般式のものである。ここでnは好ましくは4～6であり、置換基Rは水素、アルキル残基、シクロアルキル残基またはアルコキシ残基である（ここで置換基は、12以上の炭素原子を含まず、ラクトンリングの置換基中の炭素原子の総数は12を越えない）。

出発材料として使われるラクトンは、どの望ましいラクトンであっても、ラクトンのどの望ましい組み合わせであってもよい。ここで、このラクトンは好ましくはリング中に少なくとも6の炭素原子、たとえば6～8の炭素原子を含み、かつ少なくとも2つの水素置換基がリングの酸素基に結合する炭素原子上に存在すべきである。出発材料として使用されるラクトンは、一般式IV、



によって表わされる。ここでnおよびR⁵は、すでに述べた意味を有する。

ポリエステルジオールの製造のための本発明において好ましいラクトンは、nが4の値を持つε-カプロラクトンである。最も好ましいラクトンは、nが4の値を持ちかつ全てのR⁵置換基が水素であるε-カプロラクトンである。このラクトンは、大量に入手することができかつ得られたポリラクトンジオールがすぐれた性質をもつコーティングをもたらすので、特に好適である。さらに種々の他のラクトンも、個々にあるいは組み合わせて用いられる。

ラクトンとの反応に適した脂肪族ジオールの例は、エチレングリ

コール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび／またはジメチロールシクロヘキサンを含む。

成分a)として使用されるイソシアネート反応性化合物は、たとえば、次のよ

うなものである。

— チオジグリコールと、それ自身および／または他のグリコール、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸またはアミノアルコールとの縮合生成物のような、OH基および／またはSH基を含むポリチオエーテル。その生成物は、ポリチオエーテル、ポリチオエーテルエステルまたはポリチオエーテルエステルアミドのいずれかである。

— たとえば上述のポリオール、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4, 4'-ジオキシエトキシジフェニルジメチレン、1, 6-ヘキサンジオールと、ホルムアルデヒドとから製造されたOH基含有ポリアセタール。適当なポリアセタールは、環状アセタールの重合によっても得られる。

— イソシアネート反応性基を含むポリエーテルエステル。

— OH基を含み、好ましくは、多塩基性の飽和および不飽和カルボン酸またはそれらの無水物と、多価の飽和および不飽和のアミノアルコール、ジアミン、ポリアミンまたはそれらの混合物とから製造された線状の縮合生成物を含む、ポリエステルアミドおよびポリアミド。

— ジヒドロキシポリエステルカーボネート。

— ポリウレタンジオール。それは、適当なカーボネートとジアミンとから、または通常のように適当なポリオールとポリイソシアネートとからのいずれから製造される。

— ポリ(メタ)アクリレートポリオール、特にポリ(メタ)アクリレートジオール。

— ポリブタジエンオイルジオール。

— たとえば α , ω -ジヒドロキシポリエーテルポリジメチルシロキサンコポリマーのようなヒドロキシ官能化されたシロキサンコポリマー。

これらのクラスの化合物は、単独でまたはその2またはそれ以上の混合物として使用される。これらのクラスの2またはそれ以上に対応する化合物(分子内混合物)もまた使用される。

場合によりa)において使用されてもよい低分子量化合物は、特にアルコール

およびアミンである。これらは、600以下、好ましくは300以下の分子量の化合物であり、ヒドロキシル基および／またはアミノ基を有し、かつポリウレタン化学から知られているイソシアネート付加反応に関連して少なくとも2官能性である。考えられる化合物は、イソシアネート付加反応に関連して2官能性であるだけでなく、少なくとも3官能性の化合物またはそのような化合物のいかなる混合物であってもよい。

たとえばジイソシアネートのようないかなる所望の有機ポリイソシアネートも、ポリウレタンディスパージョンの製造のための成分

b) として使用される。脂肪族、脂環式または芳香族、同様に立体的にヒンダーされたイソシアネートが、使用される。エーテルまたはエステル基を含むポリイソシアネート、たとえばジイソシアネートもまた、たとえば使用される。適当なジイソシアネートの例は、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2, 3-ジメチルエチレンジイソシアネート、1-メチルトリメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1-イソシアナトメチル-5-イソシアナト-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-イソシアナトフェニル)メタン、4, 4-ジイソシアナトジフェニルエーテル、1, 5-ジブチルペンタメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 3-ビス-(8-イソシアナトオクチル)-4-オクチル-5-ヘキシルシクロヘキサン、3(4)-イソシアナトメチル-1-メチル-シクロヘキシルイソシアネートおよび／または2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートである。

4~25、好ましくは6~16のC原子を持つ無黄色および／または立体的にヒンダーされたイソシアネートが、それはNCO基に対して α 位に、1~12、

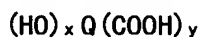
好ましくは1～4のC原子を持つ1またはそれ以上の線状の、分岐した、または環状のアルキル基を含むが、好ましくは使用される。親構造は、芳香族または脂環式リン

グ、または脂肪族の線状のまたは分岐した1～12のC原子を持つC鎖からなる。そのような化合物の例は、イソホロンジイソシアネート、ビスー(4-イソシアナト-シクロヘキシル)メタン、1, 1, 6, 6-テトラメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5-ジブチルペンタメチレンジイソシアネート、3(4)-イソシアナトメチル-1-メチルシクロヘキシルイソシアネート、p-およびm-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、および/またはそれらの対応する水素化された同族体である。

たとえばビウレットまたはイソシアヌレートタイプのポリイソシアネート、あるいは過剰のジイソシアネートとポリオールとの反応によって得られる生成物のような、より高い官能性のイソシアネートの少量割合もまた、場合により加えられる。しかしながら、このアプローチは好ましいものではない。

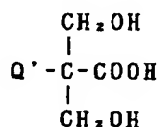
本発明において成分c)として使われる化合物は、好ましくは、1以上の、好ましくは2、または少なくとも2つのイソシアネート反応性基と、少なくとも1つのイオン性基、イオンを形成しうる基、および/または親水性基とを含む低分子量化合物である。アニオン性またはアニオン形成基が好ましい。適当なイソシアネート反応性基は、特に、ヒドロキシル基および1級および2級アミノ基である。考慮されるべきアニオンを形成しうる酸性基は、たとえば、カルボキシル、リン酸およびスルホン酸基である。考慮されるべきカチオンに変換しうる塩基性基は、たとえば、1級、2級および3級アミノ基、または第4級アンモニウム、ホスフォニウムおよび/または第3級スルフォニウム基のようなオニウム基である。本発明に従って好適に導入されるアニオン性基はカルボキシル基であり、それらは、たとえば、成分c)として次の一般式のヒドロキシアル

カンカルボン酸の使用によって導入される。



ここで、

Qは1～12のC原子を持つ線状のまたは分岐した炭化水素残基を示し、また各xおよびyは1～3を意味する。そのような酸の例はクエン酸および酒石酸である。x=2およびy=1であるこれらのカルボン酸が好ましい。そのような酸の例は、US-A-3412054に記載されている。ジヒドロキシアルカン酸の一つの好ましいグループは、一般式



の α 、 α -ジメチロールアルカン酸からなるものである。ここでQ'は水素またはC₁～C₈アルキルである。最も大いに好ましい化合物は、 α 、 α -ジメチロールプロピオン酸および α 、 α -ジメチロール酪酸である。

使用されるジヒドロキシアルカン酸のさらなる例は、ジヒドロキシプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジヒドロキシコハク酸またはジヒドロキシ安息香酸である。酸化単糖類、たとえばグルコン酸、サッカリック酸、粘液酸およびグルクロン酸もまた適当である。

アミノ基を含む使用可能な酸は、たとえば、 α 、 α -ジアミノ吉草酸、3,4-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ-(5)-トリエンスルホン酸および4,4-ジアミノジフェニルエーテルスルホン酸である。

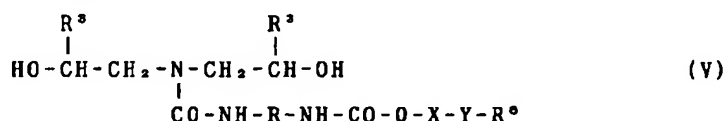
DE-A-3903804に記載されているような酸性ポリエステルもまた、本発明における成分c)として使用される。これらのポリエステルは、好ましくは、300～2000の分子量、56～374のヒドロキシル価および28～187の酸価を有する。

イオン性基あるいはイオン性基に変換しうる基を含むポリウレタンポリオールもまた、成分c)として使用される。

そのようなポリウレタンポリオールは、たとえば、成分b)のために述べたような1またはそれ以上のポリイソシアネートを、成分a)のために述べたような

1 またはそれ以上の化合物の過剰と、そして成分 c) のために述べたような少なくとも 1 つの化合物と、反応させることによって、末端 OH 基を持つプレポリマーの形態で得られる。

成分 c) はまた、ノニオン性の親水性のポリオールを含んでいてもよい。これらは、たとえば、組み入れられたエチレンオキサイド単位を持つポリエステル鎖を有する化合物である。これらは、イソシアネート基と反応しうる 1 または 2 の水素原子を持つ化合物であり、それらの化合物は、エチレンオキサイドをたとえばその側鎖に持つポリエステル鎖あるいはそれらの混合物を含む。それらは、たとえば、次の一般式の化合物である。



ここで

R = イソシアネート成分に、たとえば上述のイソシアネートに帰着する残基。

R³ = H、線状のまたは分岐した C₁ ~ C₈ アルキル。

R⁶ = C₁ ~ C₁₂ アルキル、好ましくは非置換 C₁ ~ C₄ アルキル。

X = 5 ~ 90、好ましくは 20 ~ 70 の鎖メンバーを持つポリアルキレンオキサイド鎖から末端酸素原子を除去することによって得られるような残基。ここで鎖メンバーは、少なくとも 40%、好ましくは 65% の範囲のエチレンオキサイド単位からなり、また、エチレンオキサイド単位に加えて、たとえば、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドまたはスチレンオキサイド単位が表わされていてもよい。後方で述べた単位の中では、プロピレンオキサイド単位が好適である。

Y = -O- または -NR⁶-、ここで R⁶ は上で規定したもの。

化合物 V ~ VII は、たとえば、US-A-3290598、US-A-3905929、US-A-4190566 または US-A-4237264 に類似して製造される。

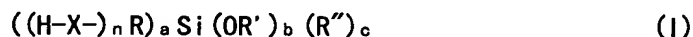
成分c)のアニオン性、カチオン性またはノニオン性基は、水性ディスパーションを安定化させるのに役立つ。イオン性およびノニオン性基は、一緒に使用してもよい。イオン性基による安定化は好ましいものであり、特にアニオン性基による安定化は好ましい。

ジヒドロキシカルボン酸は、アニオン性ウレタンプレポリマーの製造にとって好ましい。ジメチロールプロピオン酸が特に好適である。成分c)は、使用されるウレタンプレポリマー（樹脂固形分）に対して、好ましくは約0.4重量%～約7.5重量%、特に好ましく

は約0.8～5.0重量%（カルボキシル基COOHとして計算して）の量で使われる。もしカルボキシル基の量が約0.4重量%よりも少ないならば、安定したエマルジョンを作製することが難しい。一方、もしその量が7.5重量%を越えるならば、親水性が高められ、エマルジョンを高度に粘稠にしかつコーティングの耐水性を減ずる。

a)、b)およびc)の量は、反応したとき、末端NCO基を持つ反応生成物が生成されるように選択され、たとえば、過剰のポリイソシアネートが使用される。反応は、1～4:1よりも大きいNCO/OH比で遂行され、1.1～2:1の範囲が好ましく、1.1～1.7:1が特に好ましい。ポリウレタンは、好ましくは、樹脂固形分100g当り280ミリ当量よりも少ない-NHCOO-を持つものである。反応生成物は分岐構造を持っていたとしてもよいが、一般には線状構造が好ましい。

NCO基を含むポリウレタンプレポリマーは、一般式



(ここで

X = O、S、NH、HまたはNR'、好ましくはNHまたはNR'、

R = 分子量が13～500の2官能性ないし4官能性、好ましくは2官能性の有機残基、好ましくは1～12のC原子を持つ（アラ）アルキレン、特に好ましくは1～12のC原子を含むアルキレン、

R' = C₁～C₈アルキルまたはC(O)R'''、好ましくはC₁～C₄アルキル、

$R'' = R''' = C_1 \sim C_{10}$ アルキル、

$R'v = C_1 \sim C_8$ アルキル、

$a = 1, 2$ または 3 、好ましくは 1 、

$b = 1, 2$ または 3 、好ましくは 2 または 3 、

$c = 0, 1$ または 2 、

$n = 1 \sim 3$ 、好ましくは 1 または 2 、特に好ましくは 1 、

であり、そして $a + b + c$ の合計は 4 である)

の化合物の 1 またはそれ以上と反応され、必要に応じ、 NH_2 および／または NH 基を含みかつ少なくとも 1 の OH 官能性を持つ 1 またはそれ以上のアルカノールアミンと混合されて、イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を含む $R'OSi$ -官能化された PU プレポリマーを形成する。

一般式 (I) の化合物は、活性水素を含みかつイソシアネート基との付加しうる基を含む $(H-X)_nR$ タイプのシラン誘導体である。アミン基は、活性水素を含む官能性基 $HX-$ として好適である。 n は $1 \sim 3$ の値を持ち、 n は好ましくは値 1 であると思われる。残基 R は、化学的に不活性な基または置換基を含み、 $13 \sim 500$ の分子量を持つ、 2 官能性ないし 4 官能性、好ましくは 2 官能性の有機残基である。残基 R は、好ましくは、 $1 \sim 12$ の C 原子を持つ 2 官能性の (アラ) アルキレン残基である。 $1 \sim 12$ の C 原子を持つアルキレン残基が、残基 R として特に好適である。

式 (I) のシラン誘導体は、さらに、ケイ素に結合した $1 \sim 3$ 、好ましくは 2 または 3 の基 $-OR'$ を含む。ここで R' は好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキルの意味を有する。

引用される化合物 (I) のいくつかの好ましい例は、 β -アミノエチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 δ -アミノブチルトリエトキシシラン、 δ -アミノブチルエチルジエトキシシラン

、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル-トリス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、6-(アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランである。

R'OSi-官能化されたPUプレポリマーを生成するNCO-官能性ポリウレタンプレポリマーの反応は、完全に消費されている化合物IのHX基と共に進行する。イソシアネート基およびHX基は、好ましくは互いに1:1の比率において化学量論的に反応される。しかしながら、反応をイソシアネート基の過剰で行うこともまた可能である。残余のイソシアネート基は、たとえば、水、ヒドラジン、カルボン酸ヒドラジド、ポリオールまたはアミンとの反応によって、さらなる合成反応に利用されうる。

本発明においてポリウレタン・ディスパーションが基礎を置くポリウレタン樹脂は、ヒドロキシル基を含んでいてもよい。もしこれが望まれるなら、NCO基を含むポリウレタンプレポリマーは、R'OSi-官能化されたPUプレポリマーの製造の間、一般式Iの少なくとも1つの化合物と、そして少なくとも1つのNH₂および/またはNH基を含みかつ少なくとも1つの官能性を持つ少なくとも1つのアルカノールアミンと、反応される。反応は、化合物IのHX

基およびアルカノールアミンのNH基の完全な消費で進行する。NCO-官能性PUプレポリマーのイソシアネート基は、好ましくは、IのHX基およびアルカノールアミンのNH基との化学量論的な比で反応される。この反応において、アルカノールアミンと化合物Iは、混合してまたは引き続いて、NCO-官能性ポリウレタンプレポリマーと反応される。

NH₂および/またはNH基を含み、そして少なくとも1つのOH官能性を持つアルカノールアミンは、本発明におけるポリウレタン樹脂ディスパーション中へのヒドロキシル基の供給源として働く化合物である。アルカノールアミンのNHまたはNH₂基は、NCO-官能性PUプレポリマーのイソシアネート基に対して、そのOH基よりも、ずいぶんと多く反応性である。たとえば、NH基は、イソシアネート基と優先的に反応し、尿素を形成する。

少なくとも1つのOH官能性を持つ適当なアルカノールアミンの例は、モノアルカノールアミンおよびジアルカノールアミン、たとえば、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-エチルイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、エタノールアミン、2, 2-アミノエトキシエタノール、モノエチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、シクロヘキシルエタノールアミン、3-アミノプロパノール、2-アミノ-1-ブタノールである。

NCO基に対して反応性を有する他の単感応性の化合物、たとえば、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルキル残基を持つモノアミンおよび/またはモノアルコールもまた、 NH_2 および/またはNH基を含むアルカノールアミンの代りに使われる。12以上のC原子を持つ脂肪族アミ

ンおよび/または脂肪族アルコールが、ここでは特に好適である。このケースにおいて、シロキサン・リンケージを持つポリウレタン樹脂が得られ、これはヒドロキシル基を含まない。モノアミンおよび/またはモノアルコールはまた、もちろん、 NH_2 および/またはNH基を含むアルカノールアミンと混合して使用される。このようにして、得られたシロキサン・リンケージを持つポリウレタン樹脂のOH価は、本発明によれば0~100の範囲内で思いのままに調節される。

本発明におけるポリウレタン・ディスパーションに基礎が置くポリウレタン樹脂の製造における本発明の必須の姿は、 $R'OSi$ -基の加水分解に充分な量の水が、 $R'OSi$ -官能化されたPUプレポリマー（それは場合によりヒドロキシル基を含む）に加えられることにある。水は、好ましくは、 $R'OSi$ 基を加水分解するのに必要な水の量の10倍までの化学量論的過剰で加えられる。化学量論的な量の1~5倍の水が、特に好適に加えられる。

加水分解反応は、同伴する鎖延長と共に、もし望むなら高められた温度で遂行される。95℃までの温度がたとえば適当である。

加水分解によって形成されたシラノール基は、縮合してシロキサン・リンケージを形成する。これは、鎖延長から起こる意図された分子量の増加を導く。使用した $R'OSi$ -官能化されたPUプレポリマーに依存して、線状のまたは分岐したあ

るいは架橋された生成物が得られ、それはR'OSiおよび／またはHOSi基を事実上含まない。シロキサン・リンケージの形成は、分散または非分散樹脂相の中で、たとえば水性ディスパージョンへの変換の前または後に進行する。

ポリウレタン樹脂は、イオン性基、イオンを形成しうる基、および／または親水性基を有している。もしポリウレタン樹脂がイオンを形成しうる基を含有するならば、それらは、部分的にまたは完全に、適当な化合物、たとえば中和剤と、対応する塩に変換される。これは上述の合成のいかなるステージにおいても起こり、そこでは、塩形成のために使われる化合物が、それらが合成の期間中化学的に不活性であるように選択されることに注意を払わなければならない。塩形成のために使われる化合物は（たとえば中和剤のような）、好ましくは、加水分解に必要な水と共に加えられる。

イオンを形成する好ましい基は、アニオンを形成しうる基である。そのような基の例は、NCO基を含むPUプレポリマーの合成のために上で述べられている。塩基、たとえばアミン、好ましくは第3級アミンが、ついで、アニオンへの変換のために使用される。適当な第3級アミンは、たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチルプロピルアミン、トリーn-プロピルアミンおよびトリーn-ブチルアミンのようなトリアルキルアミン；N-メチルモルホリンおよびN-エチルモルホリンのようなN-アルキルモルホリン；N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミンおよびN-ジメチルイソプロパノールアミンのようなN-ジアルキルアルコールアミン；およびこれらの化合物の少なくとも2つの混合物である。

もしポリウレタン樹脂がカチオン形成性基を含有するならば、1またはそれ以上の酸がイオン形成のために好ましくは使われる。適当な酸は、たとえば、リン酸または酸性リン酸エステル；あるいはギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸のような有機カルボン酸；乳酸、ジメチロールプロピオン酸またはクエン酸のようなヒドロキ

シカルボン酸；マロン酸、グルタル酸またはシュウ酸のようなジカルボン酸であ

る。これらの酸の混合物もまた使用される。

アルキル化剤との4級化反応（たとえばアルキルハライドまたはエポキシドとの反応のような）もまた可能である。

NCO官能性PUプレポリマーを合成するために使われる各成分の反応、およびR'OSi-官能化されたPUプレポリマーを生成するためのさらなる反応は、無水環境下において、たとえば20～140℃、好ましくは50と100℃との間の温度で進行する。反応は、溶媒なしに、あるいは当業者にとってなじみのあるポリウレタン合成用に適した有機溶剤中で遂行される。水混和性または水非混和性溶媒が、溶媒として使われる。一般に、本発明におけるPUディスパーションの製造のいかなるステージにおいても（たとえばその完了の後に）、たとえば蒸留により（場合により減圧下に）除去することのできる溶媒を使用することが便利である。

適当な溶媒の例は、たとえばアセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンのようなケトン；たとえばN-メチルピロリドンのようなN-アルキルピロリドン、たとえばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル；あるいはまた、たとえば1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンのような環状尿素誘導体である。

溶媒なしのあるいは有機溶液中にあるポリウレタン樹脂は、充分な量の水を加えることによって水相に転換される。水相への転換に充分な量の水は、鎖延長の終局の後に加えられる。鎖延長の間また

はR'OSi基の加水分解の後に、主要な量の水を加えることもまた可能である。10nm以上で2000nm以下、好ましくは50nmを越え500nm以下の平均粒径微細に分割されたポリウレタン・ディスパーションが得られる。分布は、ここでは、モノモダル(monomodal)またはバイモダル(bimodal)、好ましくはモノモダルである。

また、本発明において使用されたポリウレタン樹脂を水性ディスパーションに変換するために乳化剤を使うことは一般に必要ではない。しかしながら、このこ

とは、乳化を容易にするために、そして場合によってはイオン化し得る基の数を減ずるために、イオン性またはノニオン性の乳化剤の添加を除外するものではない。

本発明におけるポリウレタン・ディスパーションの製造の間、当業者にとって望ましいバインダー品質、たとえば、分散性、粘度挙動、皮膜形成特性、貯蔵安定性が達成されるような量で、イーダクトと一緒に反応される。ディスパーションから得られるコーティングの性質（たとえば硬度および耐侯性のような）もまた、成分の性質および量の選択によって影響を受ける。当業者は、ここで言及された教示を用いて、場合により型通りの試験と組み合わせて、成分の性質および品質を容易に選択する。全体として、個々のイーダクトの量が好ましくは選択され、そして本発明におけるポリウレタン・ディスパーションが基礎を置くポリウレタン樹脂が、樹脂固形分100g当り2～150ミリモルのシロキサン・リンケージ(-Si-O-Si-)、2500～1000000の数平均分子量(Mn)、樹脂固形分に対して0～100、好ましくは0～60mg KOH/gのヒドロキシル価、および樹脂固形分100g当り5～200mEqのイオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基の含有量を含むような方法で、反応が制御される。

シロキサン・リンケージの形成によって鎖延長された樹脂の水性PUディスパーションは、公知のプロセスを用いて製造される。たとえば、中和された樹脂をまず導入し、そしてそれらを水と完全分散で組み合わせることが可能である。また、場合により中和剤を含む水相をまず導入し、そして樹脂を攪拌によって組み入れることも可能である。連続法もまた可能であり、たとえば、樹脂、水および中和剤が、公知のユニット、たとえばローター／ステーターミキサー中で、一緒に均質に混合される。水相への転換は、また、高められた温度によって支えられてもよい。

得られたポリウレタン・ディスパーションのpH値は、たとえば5と10との間の値に調節される。微細に分割され、ミルク状に濁った不透明な水性ディスパーションが、それらの成分から得られる。

本発明におけるあるいは本発明において好適に使用されるアニオン性PUディ

スパーションは、5～90（固形分に対して）、好ましくは10以上50以下の酸価を有している。固形分含量は、25と65重量%の間であり、好ましくは35以上60重量%以下である。本発明におけるあるいは本発明において使用されるPUディスパーション中に含まれるポリウレタン樹脂の数平均分子量(Mn)は、たとえば2500～1000000であり、下限は好ましくは5000、特に好ましくは20000であり、上限は500000までである。

本発明において場合によりポリウレタン・ディスパーション中に含まれるいかなる溶媒も、もし望むなら、蒸留によって除去される。これは減圧下に遂行してもよい。

本発明はまた、水性コーティング組成物、好ましくは水性ベースラッカーを提供するものであり、それはシロキサン・リンケージを含む本発明のPUディスパーションから製造される。水性コーティング組成物は、自己乾燥（物理的乾燥）しているか、または外的に架橋している。本発明におけるPUディスパーションが基礎を置くPU樹脂は、0と100の間、好ましくは0と60mg KOH/gとの間のヒドロキシル価を有する。もし本発明の方法におけるPUディスパーションが外的に架橋しているコーティング組成物に使われるならば、ヒドロキシル価は好ましくはその範囲の価の上限に向かっている。

水性コーティング組成物、好ましくは水性ベースラッカーを製造するために、顔料、さらなるバインダー、添加剤が、少量の溶媒と共に、たとえば、PUディスパーションに加えられる。

本発明におけるコーティング組成物は、本発明におけるポリウレタン樹脂ディスパーションに加えて、1またはそれ以上のさらなるバインダーを含んでもよい。これは、たとえば、相乗効果を得るために便利である。さらなるバインダーの例は、水希釈可能なポリエステル樹脂、水希釈可能なポリアクリレート樹脂および／または他の水希釈可能なポリウレタン樹脂のような、当業者にとってなじみのある慣用の皮膜形成性の水溶性または水希釈可能な樹脂である。樹脂は、反応性であるか非官能性樹脂である。加えられる樹脂の量は、合計樹脂固形分の0～75重量%、好ましくは0～50重量%であり、0～30重量%が特に好ま

しい。これに関連して、合計樹脂固形分は、架橋剤の含有量なしの全てのバインダーの合計を意味する。

付加的なバインダーの詳細および量は、イオン性基、イオン性基に変換しうる基、および／または親水性基の含有量を平均して樹脂固形分100g当り5～200mEq有する混合物が好ましくは得られるように、選択される。アニオン性基が好適である。

さらに加えられるバインダーは、場合により、本発明により定義されるポリウレタン樹脂と高められた温度でプレ縮合されてもよい。

使用されうる水希釈可能なポリエステルは、遊離カルボキシル基を持つもの、たとえば高い酸価を持つポリエステルである。原則的に、必要なカルボキシル基を樹脂システム中に組み込むのに2つの公知の方法がある。最初の方法は、希望する酸価においてエステル化を終結させることからなる。この方法においては、たとえばジメチルロールプロピオン酸との縮合によって、立体的にヒンダーされたカルボキシル基の組み込みが好ましい。塩基で中和されたとき、この方法で得られたポリエステルは水に可溶である。第二のアプローチは、ジまたはポリカルボン酸と、低い酸価を持つ高ヒドロキシルポリエステルとの部分エステルを形成することからなる。ジカルボン酸の無水物はこの反応のために通常利用され、その無水物は穏和な条件下にヒドロキシル成分と反応され、遊離カルボキシル基を形成する。

使用されうる水希釈可能なポリアクリレート樹脂は、上述のポリエステル樹脂のように、遊離のカルボキシル基を含んでいてもよい。これらは、たとえば、アクリルまたはメタクリルコポリマーであり、そしてカルボキシル基はアクリルまたはメタクリル酸の含有量からもたらされる。

付加的なポリウレタン・ディスパージョンの例は、DE-A-3628125に記載されたものであると受け取られるべきである。これらは、ポリオール、ジイソシアネート、イオン性化合物をアミンとの鎖延長で反応することによって得られたアニオンの的に安定化されたPUディスパージョンである。ノニオン性の親

水性の基によって安定化されたPUディスパージョンもまた、本発明のコーティング組成物に加えられてもよい。

水稀釈可能なポリエステルまたはポリウレタン樹脂もまた、適当な分散重合プロセスによって、アクリレート化またはグラフト化される。使用しうるアクリル化されたポリウレタン・ディスパージョンの例は、DE-A-4122265に記載されている。

本発明におけるコーティング組成物に加えられてもよいさらなるグループの水性ディスパージョンは、共重合可能な不飽和モノマーと反応されるエポキシ基を含むイオン性ポリ縮合生成物に基づくDE-A-3628124に記載されたディスパージョンである。

さらにバイダー・ビヒクルを加えるときは、安定性の点でネガティブな影響を持たないようにするために、付加的なイオンの安定化された樹脂およびディスパージョンが、本発明における同一にチャージされたイオン性ディスパージョンと共にのみ使われるということは自明である。

種々の架橋剤、たとえばフェノールホルムアルデヒド縮合樹脂およびアミンホルムアルデヒド縮合樹脂のようなホルムアルデヒド縮合樹脂が、ブロックポリイソシアネートと同様に、本発明におけるコーティング組成物を製造するために使われる。架橋剤は、個

々におよび混合物として使われる。架橋剤のポリウレタン樹脂への混合比率は、それぞれのケースにおいて固形分重量に対し、好ましくは10:90~40:60、特に好ましくは20:80~30:70である。もしさらなるバインダーが付加的に本発明におけるポリウレタン樹脂ディスパージョンに加えて使われるならば、上記の混合比率は好ましくは全部の樹脂固形分含有量に対するものである。

架橋剤として適当なアミン樹脂は、たとえば、アミノトリアジンおよびアミドトリアジンとアルデヒドとの反応によって製造されるアルキル化された縮合生成物を含む。アミン、またはメラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジシアンジアミドまたは尿素のようなアミノ基を含有する化合物は、

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたはヘキサノールのようなアルコールの存在下において、アルデヒド、殊にホルムアルデヒドと縮合される。そのようなアミン樹脂の反応性は、縮合度、アミンまたはアミド成分のホルムアルデヒドに対する比率によって、および使用されたエーテル化アルコールの性質によって、決定される。そのような樹脂の例およびその製造は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 1963, page 357に記載されている。これらは、普通の市販製品である。

ブロックポリイソシアネートもまた架橋剤として使われる。いかなる所望のポリイソシアネートも（そのイソシアネートは、得られるブロックイソシアネートがヒドロキシル基および水に室温では抵抗があるが、高められた温度、たとえば約90～約250℃の範囲では反応するような化合物と反応されているものであるが）、本発明において使われる。架橋に適しているいかなる所望のポリイソシ

アネートも、ブロックイソシアネートの製造のために使われる。好ましいものは、約3～約36の炭素原子、特に約8～15の炭素原子を含むイソシアネートである。適当なジイソシアネートの例は、成分b)として上にあげたジイソシアネートである。

比較的高いイソシアネート官能性のポリイソシアネートが、b)において上に述べたように、好適に使用される。これらの物質の例は、トリスー（4-イソシアナトフェニル）メタン、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、1, 3, 5-トリスー（6-イソシアナトヘキサン）ビウレット、ビスー（2, 5-ジイソシアナト-4-メチルフェニル）メタン、およびジイソシアナトトルエンのダイマーおよびトリマーのようなポリメリックポリイソシアネートである。ポリイソシアネートの混合物もまた使用される。

本発明におけるコーティング組成物において架橋剤として考慮される有機ポリイソシアネートもまた、たとえばポリオールに由来するプレポリマーである。この目的のため、ポリオールは通常の方法で過剰のポリイソシアネートと反応され、末端イソシアネート基を有するプレポリマーが生成する。

本発明において架橋剤として使われるブロックポリイソシアネートは、ラッカー化学において使われるように、通常の揮発性の1価のブロック化剤でブロックされる。そのような物質の例は、種々のアルコール、オキシム、フェノール、ピラゾール誘導体またはトリアゾール誘導体のようなNH-官能性窒素複素環、アミン、 β -ケト化合物およびフタルイミドである。ポリイソシアネートは、1つの分子内で、同一のまたは異なるブロック化剤でブロックされる。

異なってブロック化されたポリイソシアネートの混合物も、分子内的に異なってブロックされたポリイソシアネートと同様に、また架橋剤として使用される。

本発明におけるコーティング組成物はまた、当業者にとって公知のポリマー微粒子を含んでいてもよい。架橋されたまたは未架橋の微粒子が使われる。そのようなポリマー微粒子の例は、EP-A-0038127およびEP-A-0234362に記載されている。

コーティング組成物は、ラッカー添加剤、たとえば、高度に分散されたシリカ、無機の層状シリケートまたは重合尿素化合物のようなレオロジー的性質に影響を与える剤を含んでいてもよい。ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースのような水溶性のセルロースエーテルは、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸またはエチレン-無水マレイン酸コポリマーおよびそれらの誘導体、あるいはまた疎水的に変性されたエトキシレートされたポリウレタンまたはポリアクリレートのような、イオン性基および/または会合行動を持つ基を有する合成ポリマーと共に、またシックナーとして作用する。沈降防止剤、レベリング剤、光安定剤、たとえばケイ素を含む化合物のような消泡剤、湿潤剤は、カップリング物質と共に、また使用される。湿潤剤はまた、顔料分散および磨砕を改良するために使われる公知のペースト樹脂を含むようにされる。触媒も硬化を促進するために必要に応じ使われるが、触媒の使用なしに熱エネルギーで硬化することもまた可能である。

少量存在する適当な溶媒は慣用的なラッカー溶媒であり、これは、バインダー

の製造に起源を持つか、あるいは別に加えられる。そのような溶媒の例は、1価または多価アルコール、たとえばプロパノール、ブタノール、ヘキサノール；グリコールエーテルまたはエステル、たとえばジエチレングリコールジアルキルエーテルやジプロピレングリコールジアルキルエーテル（各ケースにおいてC₁₋₆アルキルを有する）、エトキシプロパノール、エチレングリコールモノブチルエーテル；グリコール、たとえばエチレングリコール；プロピレングリコールおよびそのオリゴマー；N-メチルピロリドン；同様にメチルエチルケトン、アセトンまたはシクロヘキサノンのようなケトン；芳香族または脂肪族炭化水素、たとえばトルエン、キシレンまたはC₆～C₁₂の線状のまたは分岐した脂肪族炭化水素；である。

コーティング組成物のフローアウトおよび粘度は、溶媒の選択によって影響される。

フラッシングオフ挙動は、使用される溶媒混合物の沸点によって影響される。

本発明におけるコーティング組成物は、1またはそれ以上の無機および／または有機の着色および／またはイフェクト顔料、および場合により付加的に少なくとも1つのエクステンダーを含んでいてもよい。

イフェクト顔料の例は、たとえばアルミニウム、銅または他の金属で作られた金属顔料；たとえば金属酸化物コート金属顔料、たとえば二酸化チタンコートアルミニウム；コートされたマイカ、たと

えば二酸化チタンコートマイカのような干渉顔料；およびグラファイトイフェクト顔料である。着色顔料およびエクステンダーの例は、二酸化チタン、微粒子状二酸化チタン、酸化鉄顔料、カーボンブラック、二酸化ケイ素、硫酸バリウム、微粒子状マイカ、タルク、カオリン、チョーク、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ピロロピロール顔料、ペリレン顔料である。

イフェクト顔料は、一般に、慣用の市販の水性または非水性ペーストの形態で、場合により好ましくは水希釈可能な有機溶剤および添加剤と組み合わせられて、最初に導入され、ついで水性バインダーと剪断下に混合される。粉末状のイフェクト顔料は、まず、好ましくは水希釈可能な有機溶媒および添加物と共にペース

トに変換される。ラメライフェクト顔料が混合中に機械的に損傷を受けないことを保証すべく、注意が払われなければならない。

着色顔料および／またはエクステンダーは、たとえば、水性バインダーの一部の中で磨砕される。磨砕はまた、特別の水希釈可能なペーストレジン中で遂行される。本発明における水性ベースラッカーに好ましくは使われるポリウレタンベースのペーストレジンの一つの例は、DE-A-4000889中に見い出される。磨砕は、当業者になじみのある慣用の装置中で遂行される。仕上げられた磨砕着色顔料プリパレーションは、ついで、水性バインダーまたは水性ペーストレジンの残余でフォーミュレートされる。

もしペーストレジンがコーティング組成物中に存在するならば、それらは、樹脂固形分含有量を計算するときには、バインダー+場合により存在する架橋剤に加えられる。

もし本発明における水性ラッカーが、シロキサン・リンケージで鎖延長された好ましくはアニオンの安定化されたPUディスパージョンの基礎の上にフォーミュレートされるならば、それは中和剤として塩基を含む。例は、アンモニア、またはトリエチルアミン、N-メチルモルホリンのような有機アミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールのようなアミノアルコールである。

本発明におけるコーティング組成物は、多層ラッカーコーティングで使われかつ透明クリアラッカーでオーバーコートされるときは、好ましくは水性ベースラッカーとしてフォーミュレートされる。そのような水性ベースラッカーは、たとえば10～50重量%の固形分含有量を有している。イフェクトベースラッカーのためには、それは好ましくは15～30重量%であり、プレーン(plain)着色ラッカーのためには、それは好ましくはたとえば20～45重量%というように高い。水性ベースラッカー中において、顔料の、バインダー（場合によりプラス架橋剤、場合によりプラスペーストレジン）に対する比率は、たとえば0.03：1と3：1の間であり、イフェクトベースラッカーのためには、それはたとえば好ましくは0.06：1～0.6：1であり、プレーン着色ベースラッカーのために

は、それは好ましくはたとえば0.06:1~2.5:1というように高い。各ケースにおいては固形分の重量に対するものである。

本発明における水性ベースラッカーの溶媒含有量は、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、殊に好ましくは10重量%以下である。

本発明における水性ベースラッカーは、慣用の方法を用いて適用される。それらは、好ましくはスプレーによって乾燥膜厚8~50 μ mで適用され、イフェクトベースラッカーのためには、乾燥膜厚は好ましくはたとえば10~25 μ mであり、プレイン着色ベースラッカーのためには、それは好ましくはたとえば10~40 μ mというように高い。アプリケーションは好ましくはウェット・オン・ウェットで遂行され、たとえば20~80℃でのフラッシュオフ期間の後、水性ベースラッカー層が慣用のクリアラッカーで好ましくは30~60 μ mの乾燥膜厚にオーバーコートされ、この後者と一緒たとえば20~140℃の温度で乾燥または架橋される。トップコートラッカー層（ベースラッカーおよびクリアラッカー）のための乾燥条件は、使用されるクリアラッカー・システムによって決定される。それらは、たとえば20~150℃である。修理目的にとっては、20~80℃の温度がたとえば好ましい。オリジナルラッカーコーティング目的のためには、100℃を越える温度、たとえば110℃を越える温度が好ましい。

適当なクリアラッカーは、原則的に、いかなる公知のクリアラッカーまたは透明顔料化コーティング組成物である。この目的のために、溶媒、水系のクリアラッカー、パウダーコーティングまたは放射線硬化可能なクリアラッカーを含む1または2成分ラッカーを使うことが可能である。

この方法で製造される多層コーティングは、最も多種の種類の基質上に適用される。一般に、基質は金属のまたはプラスチックの基質である。それらはしばしばプレコートされる。たとえば、プラスチック基質はたとえばプラスチックプライマーと共に提供され、金属基質は、一般に電気泳動的にアプライされたプライマー、

および場合により付加的に、たとえばサーフェイサー（プライマー・サーフェイサー）層のような1またはそれ以上のさらなるラッカー層を有している。これらの層は一般に十分にキュアされている。しかしながら、本発明における水性ベースラッカーは、たとえばEP-A-0238037に記載されているように、ウェット・オン・ウェットで未架橋のサーフェイサー層上に適用される。このケースにおいて、ベースラッカーは、クリアラッカートップ層の適用の前に、一般にサーフェイサー層と一緒に熱処理される。

本発明における水性ベースラッカーを、さらなる中間層なしに、熱処理されたまたは非・熱処理のエレクトロコーティング層に直接適用することもまた可能であり、また他の公知の溶媒ベースのまたは水ベースのベースラッカー用にも可能である。

本発明におけるコーティング組成物は、他の基質、特にコンクリートのような無機の基質、木材をコーティングするラッカーのために、そしてシート（プラスチックフィルムおよび紙シート）をコーティングするために、および2またはそれ以上の基質と一緒に接合するための薄層の製造のために、非常に適している。

本発明におけるポリウレタン樹脂ディスパージョンでフォーミュレートされたコーティング組成物は、良好な貯蔵安定性によって特色づけられる。ディスパージョンは、水で簡単に希釈され、共溶媒をほとんど要求されない。本発明においてフォーミュレートされたコーティング組成物は、スプレーにより適用されたときに、すぐれた霧化(atmisation)挙動を示す。多層構造を形成するときには、非常に良好な中間層接着が達成される。メタリックラッカーをフォーミュレートするときには、本発明におけるポリウレタン・ディスパ

ージョンが水性ベースラッカー中の唯一のバインダーとして使われる場合であっても、良好なメタリック効果が達成される。

本発明における水性ベースラッカーと共に得られた多層ラッカーコーティングは、現在慣用となっている自動車ラッカーの要求を満たしている。本発明における水性ベースラッカーは、かくして、自動車のオリジナルなまたは修理ラッカーコーティング用に適しているが、それはまた、他の分野、たとえばラッカーコー

ティング・プラスチック、特にラッカーコーティング自動車部品にもまた使用される。

本発明はまた、好ましくは水系のコーティング組成物に基く少なくとも1つのプライマー層に適用し、本発明におけるコーティング組成物で着色ベースラッカー層に適用し、場合によりベース層を乾燥し、およびトップコートとして透明なコーティング組成物を適用し、そして引き続いてコートされた基質を加熱することにより得られた多層コーティングでコートされた基質に関連する。さらに、付加的な層が、場合によりこの多層ラッカーコーティングに加えられる。

本発明における多層ラッカーコーティングは、良好な表面を有している。各層とベースラッカー層との間の接着は良好であり、また、たとえ湿った気候にさらされたときでさえも、何のデラミネーション欠陥も示さない。本発明は、特に、自動車ラッカーコーティング（オリジナルおよび修理ラッカーコーティング）における用途に適當である。

シロキサン・リンケージで鎖延長されたPUディスパージョンを

バインダーとして含む本発明の水性ベースラッカーを用いて製造された多層ラッカーコーティングは、凝縮水にさらされたときの顕著な耐性によって特色づけられる。

シロキサン・リンケージで鎖延長されたPUディスパージョンを唯一のバインダーとして含む水性イフェクトベースラッカーは、従来技術のPUディスパージョンを唯一のバインダーとして含む水性イフェクトラッカーを用いて製造された対応するイフェクトラッカーコーティングと比較して、改良されたイフェクト展開を持つ多層ラッカーコーティングにとって適している。

製造例 1

アジピン酸、ヘキサンジオールおよびイソフタル酸から製造されたポリエステル（OH価104）339gおよびジメチロールプロピオン酸19gをN-メチルピロリドン160g中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が80℃を越えないようにしながら、イソホロンジイソシアネート125gを加えた。

反応温度は、D I N 5 3 1 8 5 に定められた N C O 含有量が 2 % (樹脂固形分に対し) に達するまでこの温度に保たれた。

ついで、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 14.6 g およびジエタノールアミン 16.2 g が引き続いて添加された。

反応混合物は、遊離 N C O 基がもはや検出 (滴定で) されなくなるまで、80℃に保たれた。中和は、トリエチルアミン 12.6 g と脱イオン水 12.6 g との混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。

完全に脱イオンされた水 538.4 g が加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパーションが得られた。

特性：

固形分 30'、150℃	： 40.1
酸価、固形分	： 15.9
mEq アミン / 100 g 樹脂固形分	： 26.1
pH 値	： 7.8
平均粒子径	： 89 nm

製造例 2

アジピン酸、ヘキサンジオールおよびイソフタル酸から製造されたポリエステル (OH 価 104) 339 g およびジメチロールプロピオン酸 19 g を N-メチルピロリドン 160 g 中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が 80℃を越えないようにしながら、イソホロンジイソシアネート 125 g を加えた。反応温度は、D I N 5 3 1 8 5 に定められた N C O 含有量が 2 % (樹脂固形分に基づく) に達するまで、この温度に保たれた。ついで、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 43.8 g およびジエタノールアミン 2.3 g が引き続いて添加された。反応混合物は、遊離 N C O 基がもはや検出 (滴定で) されなくなるまで、80℃に保たれた。中和は、トリエチルアミン 12.6 g と脱イオン水 12.6 g との混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。

完全に脱イオンされた水 538.4 g が加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパーションが得られた。

特性：

固形分30'、150℃	：	39.6
酸価、固形分	：	16.0
mEq アミン／100g 樹脂固形分	：	25.4
pH値	：	7.8
平均粒子径	：	101 nm

製造例 3

アジピン酸、ヘキサンジオールおよびイソフタル酸から製造され

たポリエステル（OH価104）339gおよびジメチロールプロピオン酸19gをN-メチルピロリドン160g中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が80℃を越えないようにしながら、イソホロンジイソシアネート125gを加えた。反応温度は、DIN53185に定められたNCO含有量が2%（樹脂固形分に基く）に達するまで、この温度に保たれた。ついで、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン42gが加えられた。

反応混合物は、遊離NCO基がもはや検出（滴定で）されなくなるまで80℃に保たれた。中和は、トリエチルアミン12.6gと脱イオン水12.6gとの混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。完全に脱イオンされた水538.4gが加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパージョンが得られた。

特性：

固形分30'、150℃	：	40.4
酸価、固形分	：	16.2
mEq アミン／100g 樹脂固形分	：	26.5
pH値	：	7.2
平均粒子径	：	73 nm

製造例 4

アジピン酸、ヘキサンジオールおよびイソフタル酸から製造されたポリエステル（OH価104）339gおよびジメチロールプロピオン酸19gをN-メチ

ルピロリドン160g中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が80℃を越えないようにしながら

ら、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート118.3gを加えた。反応温度は、DIN53185に定められたNCO含有量が2%（樹脂固形分に基く）に達するまで、この温度に保たれた。

ついで、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン33.6gおよびジエタノールアミン4.6gが引き続いて加えられた。反応混合物は、遊離NCO基がもはや検出（滴定で）されなくなるまで80℃に保たれた。中和は、N,N-ジメチルイソプロパノールアミン10.9gと脱イオン水10.9gとの混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。完全に脱イオンされた水585.1gが60℃で加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパーションが得られた。

特性：

固形分30'、150℃	：	39.6
酸価、固形分	：	16.5
mEq アミン／100g 樹脂固形分	：	24.9
pH値	：	8.0
平均粒子径	：	124 nm

製造例5

アジピン酸、ヘキサンジオールおよびイソフタル酸から製造されたポリエステル（OH価104）339gおよびジメチロールプロピオン酸19gをN-メチルピロリドン160g中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が80℃を越えないようにしながら、イソホロンジイソシアネート125gを加えた。反応温度は、DIN53185に定められたNCO含有量が2%（樹脂固形分に

基く）に達するまで、この温度に保たれた。ついで、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン35.4g加えられた。

反応混合物は、遊離NCO基がもはや検出（滴定で）されなくなるまで80℃

に保たれた。中和は、トリエチルアミン14.5 gと脱イオン水14.5 gとの混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。完全に脱イオンされた水581.5 gが加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパージョンが得られた。

特性：

固形分 30'、150℃	：	40.3
酸価、固形分	：	16.4
mEq アミン／100 g 樹脂固形分	：	28.8
pH値	：	8.4
平均粒子径	：	62 nm

製造例 6

ポリカプロラクトンジオール（OH価102）346 gおよびジメチロールプロピオン酸19 gをN-メチルピロリドン160 g中に溶解し、40℃に加熱した。その後、反応温度が100℃を越えないようにしながら、1,3-ビス（1-イソシアナト-1-メチルエチル）ベンゼン（TMXDI）138 gを加えた。反応温度は、DIN53185に定められたNCO含有量が2%（樹脂固形分に基く）に達するまで、この温度に保たれた。ついで、3-アミノプロピルトリエトキシシラン43.8 gおよびジエタノールアミン2.3 gが引き続いて加えられた。

反応混合物は、遊離NCO基がもはや検出（滴定で）されなくなるまで80℃に保たれた。中和は、トリエチルアミン12.6 gと脱イオン水12.6 gとの混合物が加えられかつ完全に組み入れられることにより達成された。

完全に脱イオンされた水609.4 gが加えられたとき、微細に分割された水性ポリウレタン・ディスパージョンが得られた。

特性：

固形分 30'、150℃	：	39.8
酸価、固形分	：	15.2
mEq アミン／100 g 樹脂固形分	：	23.4

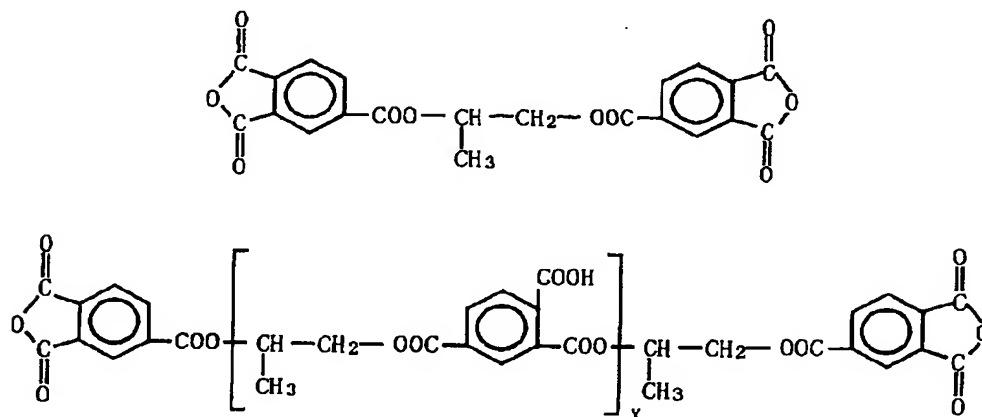
pH値 : 7.1

平均粒子径 : 112 nm

製造例 7

a) エポキシ基を含むカルボキシ官能性ポリマーの製造

トリメリト酸無水物と1,2-プロパンジオールとの反応によって製造され、かくして、キシレン108g中に50℃でホモジナイズされたトリメリト酸無水物および次の式



(ここで $x = 1 \sim 8$)

の無水物からなる無水物混合物（酸価/H₂O=486）100gが、DE-OS-2811913に記載されたように、メチルエチルケトン70g中でフタル酸無水物、イソフタル酸、マレイン酸無水物、プロパノールおよびグリセリンに基づいて製造されたポリエステル（OH価88）141gの溶液に、1時間以内に滴下添加された。混合物は、反応混合物が水中の酸価165（100%樹脂）に達するまで、90℃で撹拌された。その後、水12gが混合され、80～90℃で6時間撹拌の後、ブタノール中の酸価168（100%樹脂）が達成された。混合物の温度は60℃に下げられ、そしてリチウムベンゾエート0.3gが加えられたとき、エポキシ化アマニ油（エポキシ価=8.7）132gが2時間以内に滴下添加された。混合物はブタノール中の酸価が86.5に低下するまで撹拌された。水860g中のジメチルアミン42g（水中60%）の混合物が、ついでかき混ぜられた。淡黄色で乳白光を放つ溶液が得られ、そこから有機溶媒が0.1バールおよび40℃で蒸留によって除去された。ろ過後、黄色っぽい実質的にクリアな水

性樹脂溶液が得られた。固形分含有量：32%（125℃で1時間）。

b) ポリマー・ディスパージョンの製造

上述の水性（32%）ディスパージョン705gおよび水196

gが、攪拌器、還流コンデンサー、内部温度計、およびモノマーおよび開始剤のための供給デバイスを備えた反応器に導入された。この混合物は攪拌されている間に80℃に加熱され、水35g中のアンモニウムパーオキシジサルフェート0.5gの溶液が加えられた。開始剤の添加後5分たってから、メチルメタクリレート125g、n-ブチルアクリレート94gおよびグリシジルメタクリレート17gから調製されたモノマー混合物35gが加えられ、そしてさらに15分のブレポリマー化の後、残りの量のモノマーが2時間かけて配分された。その添加が完了した10分後、さらに水10g中に溶解した0.2gのアンモニウムパーオキシジサルフェートが10分以内に加えられ、バッチは完全な反応を確実にするためにさらに2時間80℃で攪拌された。樹脂固形分含有量が約40%の安定な水性ディスパージョンが得られた。

製造例 8

a) エポキシ基を含有するカルボキシ官能性ポリマーの製造

トリメリット酸無水物と1, 2-プロパンジオールとの反応によって製造され、アセトン30g中、50℃でホモジナイズされた無水物混合物（酸価/H₂O=560）100gが、1時間以内にメチルエチルケトン70g中のポリエステル（OH価=107）127gの溶液に滴下添加された。混合物は、反応混合物が水中での酸価197（100%樹脂に対して）に達するまで、90℃で攪拌された。その後、さらに水15gが混合された。80～90℃で6時間攪拌後、ブタノール中での酸価は180（100%樹脂）であった。混合物の温度は60℃に下げられ、エポキシ化アミノ油（エポキシ価=8.9）133gが2時間以内に滴下添加された。

混合物は、ブタノール中での酸価が90に低下するまで攪拌された。その後、水540g中のジメチルアミノエタノール56gの混合物が攪拌された。淡黄色

で乳白光を放つ溶液が得られ、そこから有機溶媒が0.1バールおよび40℃で蒸留によって除去された。ろ過後、黄色っぽい実質的にクリアな水性樹脂溶液が得られた。固形分含有量：約39%（125℃で1時間）。

b) ポリマー・ディスパーションの製造

1 a) からの（39%）水性ディスパーション355 gが、攪拌器、還流コンデンサー、内部温度計、およびモノマーおよび開始剤のための供給デバイスを備えた反応器中で、水452 gと混合された。混合物は攪拌下に80℃に加熱され、水35 g中のアンモニウムパーオキシジサルフェート0.5 gの溶液が加えられた。開始剤の添加後5分たってから、メチルメタクリレート165 g、n-ブチルアクリレート142 gおよびヒドロキシエチルアクリレート24 gから調製されたモノマー混合物35 gが加えられ、そしてさらに15分のプレポリマー化の後、残りの量のモノマーが2時間かけて配分された。その添加が完了した10分後、さらに水10 g中に溶解した0.2 gのアンモニウムパーオキシジサルフェートが10分以内に加えられ、バッチは完全な変換を確実にするためにさらに2時間80℃で攪拌された。固形分含有量が約40%の安定な水性ディスパーションが得られた。

製造例 9

ペースト樹脂の製造

内部温度計および還流コンデンサーを備えた反応器中で、OH価112で粘度8.7Pas（25℃で）の線状の飽和ポリエステル（アジピン酸およびヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルから合成された）1395 gが、ジメチロールプロピオン酸161 gおよびトリメチロールプロパン163 gと共に完全に攪拌され、90℃に加熱して溶解され、ついで50℃に冷却された。テトラメチルキシリレンジイソシアネート865 gが添加されたとき、混合物はNCO含有量が0.2%以下になるまでゆっくりと120℃に加熱された。それから、混合物はメトキシプロパノール861 gで稀釈された。

固形分含有量（30分、150℃）	75重量%
酸価（固形分に対して）	27

25℃における粘度、メトキシプロパノールで40%に稀釈

210mPas*

ジメチルエタノールアミン58.3gおよび水58.3gから調製された混合物がこの樹脂溶液1963gに素早く加えられ、80℃に加熱された。ついで混合物は水で稀釈され、濁った高粘度のペーストが生成した。そのペーストは容易に熱時に働き、かつ次の特徴的性質を有していた。

固形分含有量 (30分、150℃)	32.3重量%
25℃における粘度	1.3Pas*
mEq 値	42
pH値	7.6

* DIN 53018および53109に従い、231 sec⁻¹の剪

断階調度 (gradient) での5分間の剪断の後、同軸のシリンダー配置を持つ回転粘度計の中で測定。

下記のラッカー例のための成分の製造

製造例 10

バインダー溶液の製造

上の製造例7で述べた水系のバインダーの50.00gが、

43.94g の完全に脱イオンされた水および

6.00g のブトキシエタノール

と混合され、そして

0.06g のN-ジメチルアミノエタノール

で6.2~6.4のpH値に調節された。

製造例 11

アルミニウムペースト組成物の製造

金属含有量65%の慣用の市販のアルミニウムペースト20.50gが、

7.00g のブトキシエタノールおよび

15.50g の完全に脱イオンされた水、

の混合物とよく攪拌され、ついで

4.00 g の製造例7で述べたバインダー、および付加的に

4.50 g の製造例2で述べたバインダー、

10.00 g のブトキシエタノール、

34.70 g の完全に脱イオン化された水、および

3.00 g の慣用の市販の酸性アクリレート・シックナーから調製された混合物と組み合わせられた。pH値は

0.08 g のN-ジメチルアミノエタノールおよび

0.72 g の完全に脱イオン化された水から調製された混合物で6.2~6.4に調節された。

製造例12

磨砕青色顔料プリパレーションの製造

ディゾルバーを用いて、

10.00 g の銅フタロシアニン顔料が、

17.00 g の慣用の市販のヘキサメトキシメラミン樹脂および

10.00 g のブトキシエタノール

中でプレディスパースされ、さらに

5.00 g のメラミン樹脂および

10.00 g のブトキシエタノール

の添加の後、ビードミルで十分に分散された。これは、ついで、

0.90 g の慣用の市販の酸性アクリレート・シックナーと

18.91 g の完全に脱イオン化された水

とから調製された混合物と組み合わせられ、そして

2.00 g のN-ジメチルアミノエタノールおよび

26.19 g の完全に脱イオンされた水

でpH7.1~7.3に調節された。

製造例13

磨砕緑色顔料プリパレーションの製造

20.00 g の塩素化フタロシアニン顔料が、
 20.00 g の製造例 9 で述べたバインダー、
 35.00 g のブトキシエタノールおよび
 0.50 g のN-ジメチルアミノエタノール

から調製された混合物中でディゾルバーでプレディスパースされ、続いてビードミル中で十分にディスパースされ、ついで、

24.50 g の完全に脱イオン化された水
 で希釈された。

製造例 1 4

同じ方法が製造例 1 0 で述べたようにして使われた。ただし、製造例 8 で述べたバインダー (50.00 g) を用いた。

製造例 1 5

同じ方法が製造例 1 1 で述べたようにして使われた。ただし、製造例 8 で述べたバインダー (4.00 g) を、製造例 2 で述べたバインダー (4.50 g) と共に用いた。

ラッカー・フォーミュレーションの実施例

実施例 1

1.1 青色の水系のメタリックベースラッカーの製造

30.00 g の製造例 1 0 で述べたバインダー溶液が、
 19.00 g の製造例 1 1 で述べたアルミニウムペースト組成物、
 1.90 g の酸性アクリレート・シックナー（上で使われたように）、
 17.44 g の完全に脱イオン化された水および
 0.25 g のN-ジメチルアミノエタノール

と 30 分の間一緒に攪拌された。

25.50 g の製造例 6 で述べたポリウレタン・ディスパーション
 がこの混合物中に攪拌され、かつ

0.94 g の量の製造例 1 2 で述べた磨砕顔料プリパレーションが加えられた。
 。

4.00 g のn-ブタノール

がついで攪拌下され、そして粘度が

0.96 g の水

で、剪断階調度 100 sec^{-1} において $90 \sim 95 \text{ mPas}$ に調節された。

固形分含有量：18.0重量%（循環エアオープン中で 120°C で120分）

1.2 ベースラッカーへのおよびクリアラッカーの応用

1.1で述べたベースラッカーが、エア・アトマイジング・ガンで、リン酸亜鉛化、電着コーティングラッカーおよびスプレーされたプライマーにより常法により前処理されたメタルシートに2つの

コートにおける合計乾燥膜厚 $15 \mu\text{m}$ が達成されるようにスプレーされた。ベースラッカーの適用中の条件は、 23°C の室温および60%の相対湿度であった。適用の後、コートされたシートは、循環エア乾燥オープン中で5分間 50°C で迅速に乾燥され、そして 23°C に冷却されたとき、慣用の市販のアクリルーメラミン樹脂クリアラッカーで慣用の方法によりオーバーペイントされ、 130°C で30分間熱処理された。

すぐれたメタリック効果、非常に高い光沢、および凝縮水に対する卓越した耐性を持つ均一な曇りのないコーティングが、この方法で得られた。

実施例2

2.1 シルバー着色された水系のメタリックベースラッカーの製造

実施例1.1と同様の方法で、シルバー着色されたベースラッカーが、

40.00 g の製造例14で述べたバインダー溶液、

19.00 g の製造例15で述べたアルミニウムペースト組成物、

1.90 g の酸性アクリレート・シックナー、

0.26 g のN-ジメチルアミノエタノール、

22.00 g のポリウレタン・ディスパーション（製造例2による）、

4.00 g のn-ブタノールおよび

12.84 g の完全に脱イオン化された水

から製造された。

固形分含有量：18.0重量%（循環エアオープン中で120℃で120分）。粘度は100 sec⁻¹の剪断階調度で90～95 mPasであった。

2.2 ベースラッカーおよびクリアラッカーの応用

実施例1.2で述べたように、前処理されたメタルシートがベースラッカーでコートされ、50℃で5分間素早く乾燥された。冷却後、シートは慣用の市販の2成分アクリル-イソシアネートクリアラッカーでオーバーコートされ、130℃で30分間熱処理された。

この方法で得られたコーティングは、高められた輝き、完璧に均一な曇りなしのイフェクト形成、断言できるメタリック効果、および凝縮水に対する卓越した耐性で特徴付けられていた。

実施例 3

3.1 緑色の水系のメタリックベースラッカーの製造

ベースラッカーが、実施例1.1と同様の方法で、

- 59.00 g の製造例10によるバインダー溶液、
- 18.50 g の製造例11によるアルミニウムペースト組成物、
- 1.90 g の酸性アクリレート・シックナー、
- 0.26 g のN-ジメチルアミノエタノール、
- 4.80 g の製造例4によるポリウレタン・ディスパージョン、
- 0.60 g の製造例13で述べた緑色磨砕顔料プリパレーション、

ン、

- 4.00 g のn-ブタノールおよび
- 10.94 g の完全に脱イオン化された水

から製造された。

固形分含有量：17.1重量%（循環エアオープン中で120℃で120分）。

粘度：100 sec⁻¹の剪断階調度において90～95 mPas。

3.2 ベースラッカーおよびクリアラッカーの応用

実施例1.2で述べたように、3.1からのベースラッカーが前処理された金属シートに適用され、素早い乾燥の後、慣用の市販のアクリル-メラミンクリアラッカー

ーでオーバーコートされ、130℃で30分間熱処理された。緑色メタリックコーティングが実施例1.2および2.2と同様に等しく良好な範囲の特性で得られた。

実施例 4

4.1 プレインにカラー化された赤色ベースラッカーの製造

慣用のペースト樹脂 (DE-OS-4000889の実施例による) 300 gが、慣用の市販のバット顔料 (カラーインデックスレッド168) 350 gと混合された。pHはジメチルエタノールアミンで8.5に、固形分含有量は脱イオン水の添加によって50重量%に調節された。混合物は、ついでビードミル中で透明になるまで充分にディスパースされた。

4.2

慣用のポリアクリル酸ベースのシックナー (固形分含有量10重量%、pH7.5) 1.4 gが、実施例1からのディスパーション129 gおよび実施例4.1からのペーストレジン40 gと混合された。ついで、慣用の市販の非・水溶性のメラミン樹脂 (アクゾ社からのセタミンUS138/BB70) 24 gが、攪拌された。実施例4.1からの赤色ペースト10 gがついで加えられ、ホモジニアスに攪拌された。100~130mPasの適用粘度 (回転粘度計により 231 sec^{-1} の剪断階調度および25℃で測定) が、ついで脱イオン水を用いて確立された。

4.3 ベースラッカーおよびクリアラッカーの応用

得られた水性ベースラッカーは、カソードエレクトロコーティングおよびサーフェーサーコートですでに提供された慣用のリン酸化ポディワークシート上にスプレーされた。コーティングは、乾燥膜厚30 μm で適用された。適用の後、コーティングは、室温で10分間フラッシュ・オフされ、ついで80℃で10分間プレ乾燥された。アクリレート樹脂に基く慣用の市販のメラミン樹脂硬化自動車オリジナルクリアラッカーが、ついで乾燥膜厚35 μm にオーバーコートされ、120℃ (対象物温度) で18分間乾燥された。

凝縮水に対する顕著な耐性 (DIN50017、240時間、40℃) を持つ多層ラッカーコーティングが得られた。

実施例 5

5.1 シルバーメタリック2層ラッカーコーティングの製造

65重量%のアルミニウムを含む水性ベースラッカーに適した慣用の市販のアルミニウムペース20gが、エチレングリコールモノブチルエーテル20g、N-メチルピロリドン6gおよび慣用の市販の湿潤剤1gと混合され、ブロンズスラリーが生成された。ついで、慣用の市販のポリアクリル酸ベースのシックナー1.4gが混合された（固形分含有量10重量%、pH7.5）。ついで、実施例1からのディスパージョン129gおよび実施例4.1からのペースト樹脂40gが、ブロンズスラリー中に攪拌された。

慣用の市販の非・水溶性のメラミン樹脂（アクゾ社からのセタミンUS138/BB70）24gが、ついで攪拌された。100～130mPasの適用粘度（回転粘度計により 231 sec^{-1} の剪断階調度および25℃で測定）が、ついで脱イオン水を用いて確立された。

得られた水性ベースラッカーは、カソードエレクトロコーティングおよびサーフェーサーコートですでに提供された慣用のリン酸化ボディワークシート上にスプレーされた。コーティングは、乾燥膜厚 $15\mu\text{m}$ で適用された。適用の後、コーティングは、室温で10分間フラッシュ・オフされ、ついで80℃で10分間プレ乾燥された。アクリレート樹脂に基く慣用の市販のメラミン樹脂硬化自動車オリジナルクリアラッカーが、ついで乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ にオーバーコートされ、120℃（対象物温度）で18分間乾燥された。

完全に均一な曇りのないイフェクト形成、断言できるメタリックイフェクトおよび凝縮水に対する顕著な耐性を持つ多層ラッカーコ

ーティングが得られた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No. PCT/EP 95/01411	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/28 C08G18/38 C08G18/50 C09D175/04	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	US,A,3 941 733 (J.H. CHANG) 2 March 1976 see claims 1-4 see column 1, line 5 - line 13 see column 4, line 1 - line 21 ---
A	EP,A,0 315 006 (BAYER) 10 May 1989 cited in the application see claims 1,2,4 see page 2, line 33 - line 45 see page 5, line 4 - line 11 see page 6, line 23 - line 38 see page 7, line 34 - line 58 see page 8, line 3 - line 14 ---
	Relevant to claim No.
	1-5,9,10
	1
-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 6 July 1995	Date of mailing of the international search report 31. 07. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Puymbroeck, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/01411

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 163 214 (PPG INDUSTRIES) 4 December 1985 cited in the application see claims 1-3,5,9 see page 1, line 6 - line 15 see page 5, line 6 - line 30 see page 15, line 27 - page 16, line 33 see page 18, line 34 - page 19, line 23 see page 37, line 21 - page 38, line 11 -----</p>	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of annex sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 95/01411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3941733	02-03-76	BE-A- 837240	30-06-76
		DE-A- 2558553	08-07-76
		FR-A- 2296664	30-07-76
		GB-A- 1517770	12-07-78
		JP-A- 51090391	07-08-76
		US-A- 3983291	28-09-76
EP-A-0315006	10-05-89	DE-A- 3737245	18-05-89
		DE-A- 3877133	11-02-93
		ES-T- 2043761	01-01-94
		JP-A- 1141911	02-06-89
		US-A- 5041494	20-08-91
EP-A-0163214	04-12-85	US-A- 4582873	15-04-86
		US-A- 4567228	28-01-86
		CA-A- 1248679	10-01-89
		DE-A- 3583822	26-09-91
		JP-C- 1805897	26-11-93
		JP-B- 5007407	28-01-93
		JP-A- 60255817	17-12-85

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1993)